Über synthetische Bitterstoffe aus der Gruppe der Saccharin-aryl-sulfonylimide

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Joachim Weniger
aus Leipzig

Halle 1925

Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig und Berlin

Mündliche Prüfung am 9. Dezember 1925.
Ref.: Geheimrat Prof. Dr. Vorländer.
Korref.: Prof. Dr. Weitz.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534918_0384

Übersicht.

Seite

A. Allgemeiner Teil 7

B. Praktischer Teil 14

I. Isolierung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 aus den bei der Herstellung von Saccharin anfallenden Endlaugen 14

II. Darstellung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 durch gemäßigte Oxydation von o-Toluolsulfamid 15

III. a) Chemisches Verhalten 15

b) Löslichkeitsverhältnisse 16

c) Die physiologische Wirkung im Tierversuch und Geschmacksintensität des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 16

d) Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen 18

e) Spaltung mit Alkali 18

f) Halogenaddition 18

IV. Salze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 19

V. Methyl- und Äthyl- und Benzyl-Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 22

VI. Acetylierung und Benzoylierung 23

VII. Über die Einwirkung von Aldehyden auf das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 24

VIII. Verhalten des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 gegen Anilin und p-Phenetidin 25

IX. Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-ameisensäurephenylester 27

X. Synthesen 27

XI. Spaltung, Salze und Benzylprodukt des Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 und des Saccharin-)phenylsulfonylimid)-3 29

XII. Oxydation des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 zur Carbonsäure 31

Allgemeiner Teil.

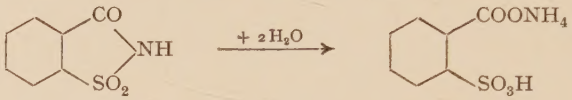
Bei der Darstellung von Benzoesäuresulfinid (Saccharin) durch Oxydation von o-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat entstehen bei abnorm geleiteten Oxydationen in kleinen Mengen Substanzen, welche sich in den bei der Fabrikation von Saccharin anfallenden Endlaugen anhäufen und daraus als sogenanntes Endlaugensaccharin gewonnen werden können. Dieses sogenannte Endlaugensaccharin wird dadurch gewonnen, daß man die bei der alkalischen Oxydation entstehenden Laugen, nachdem man das Benzoesäuresulfinid ausgefällt hat, mit einem starken Überschuß an Säure fällt. Es scheidet sich dann aus dieser Lösung eine klebrige, sehr bald kristallinisch werdende gelbliche Masse ab. Behandelt man dieses Produkt, welches vorwiegend aus organischen Verbindungen besteht, mit Sodalösung, so geht ein Teil der Substanz in Lösung, während ein anderer Teil als ein in Soda unlösliches, grau gefärbtes Kristallpulver zurückbleibt, welches im wesentlichen aus o- und m-Toluolsulfamid besteht. Es sind dies die Verunreinigungen, welche in dem zur Herstellung des Saccharins benutzten o-Toulolsulfamid (96%ig) noch in kleinen Mengen enthalten sind und die sich naturgemäß in den Endlaugen anhäufen. p-Toluolsulfamid findet sich nicht, da es viel leichter oxydiert wird als das o- und m-Toluolsulfamid. Fällt man das mittels Soda in Lösung gebrachte Endlaugensaccharin nach dem Abfiltrieren der Amidniederschläge mit verdünnter Salzsäure aus, so erhält man ein schwer lösliches kristallinisches Pulver, welches neben dem süßen Geschmack des Saccharins einen stark bitteren eigenartigen Geschmack aufweist. Löst man den Niederschlag in Soda, fällt ihn wiederholt und fraktioniert mit verdünnter Salzsäure aus, so zeigt sich, daß der süße Geschmack nahezu völlig verschwindet und einer stark bitteren Geschmacksempfindung Platz macht.

Eigenschaften, Schmelzpunkt und analytische Daten weisen darauf hin, daß in diesem bitter schmeckenden Fällungsprodukte ein, dem Saccharin außerordentlich ähnlicher, aber im Gegensatz zum Saccharin stark bitter schmeckender Körper vorliegt.

Zunächst gelang es trotz vieler Versuche nicht, durch fraktionierte Fällung den Bitterstoff völlig vom Saccharin zu trennen und ihn in analysenreine Formen zu bringen. Erst als die Beobachtung gemacht wurde, daß

der Bitterstoff gegen starke Säuren erheblich beständiger ist als das Benzoesäuresulfinid, kam man zum Ziel.

Kocht man beispielsweise Benzoesäuresulfinid mit etwa 20%iger Salz- oder Schwefelsäure längere Zeit am Rückfluß, so geht es nahezu vollständig unter Aufspaltung des Ringes in o-sulfobenzoesaures Ammonium



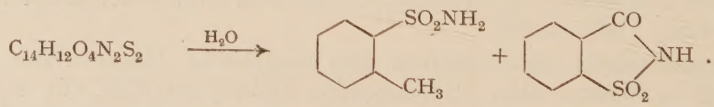
über.

Der Bitterstoff dagegen wird bei dieser Behandlung kaum verändert und kann daher aus der sauren Lauge von sulfobenzoesaurem Ammonium nach dem Erkalten abfiltriert werden. Die Reaktion ist ziemlich scharf, so daß es auf diese Weise gelingt, selbst kleine Mengen Bitterstoff aus Saccharin zu isolieren. Man verfährt daher zur Gewinnung dieser Substanz in der Weise, daß man das oben beschriebene, aus den Endlaugen erhaltene, stark bitterstoffhaltige Saccharin mit 20%iger Salzsäure so lange kocht, bis der süße Geschmack des Saccharins verschwunden ist und einem rein bitteren Geschmack Platz gemacht hat. Der in der Flüssigkeit verteilte, fein kristallinische Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert und erweist sich als nahezu rein und frei von Benzoesäuresulfinid. Er zeigt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 253°, beim Umkristallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 255°. Er ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, reagiert in wäßriger Lösung stark sauer und bildet gleich dem Saccharin gut kristallisierende Salze. Der Bitterstoff sowohl wie seine Salze bilden mit denjenigen des Saccharins leicht Mischkristalle, welche sich durch fraktionierte Kristallisation kaum trennen lassen. Die Elementaranalyse ergibt Werte, welche auf die Formel

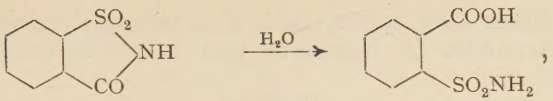
$$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$$

stimmen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Nitrobenzol ergibt ein Molekulargewicht von 339,9.

Anhaltspunkte für die Konstitution der Verbindung ergeben sich aus ihrem Verhalten gegen Ätzalkalien. Der Bitterstoff zerfällt bei längerem Kochen in ätzalkalischer Lösung in Saccharin und o-Toluolsulfamid. Als weitere Spaltungsprodukte wurden o-Sulfaminobenzoesäure (I) und o-Sulfobenzoesäure (II) nachgewiesen.



Diese letzteren Produkte sind zweifellos Verbindungen, welche sekundär aus dem bei der Spaltung des Bitterstoffes entstehenden Saccharin gebildet werden, denn sie können auch aus Saccharin direkt durch Behandeln mit Ätzalkalien erhalten werden.

I. 

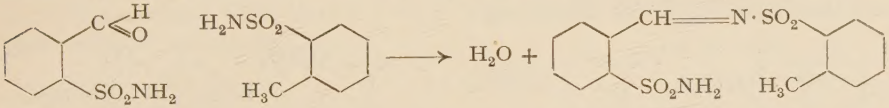
II.

Schließlich gelang es unter besonders günstigen Bedingungen, die Spaltung des Bitterstoffes mittels Natronlauge so durchzuführen, daß man aus den erhaltenen Endprodukten mit Sicherheit den Schluß ziehen konnte, daß bei ideal geleiteter Spaltung der Bitterstoff in 1 Mol. Benzoesäuresulfinid und 1 Mol. o-Toluolsulfamid nach der Gleichung zerfällt:

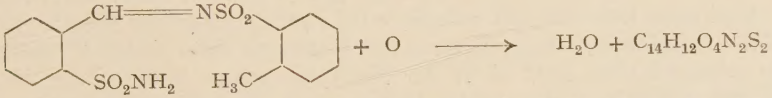
$$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 + H_2O = C_7H_5O_3NS + C_7H_9O_2NS.$$

Mithin stellt der Bitterstoff ein Kondensationsprodukt von Saccharin mit o-Toluolsulfamid dar. Versuche, aus Saccharin und o-Toluolsulfamid den Bitterstoff durch kondensierende Mittel zu erhalten, schlugen fehl. Man ist daher wohl zu der Annahme berechtigt, daß die Bildung des Bitterstoffes bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid möglicherweise durch intermediär entstehenden o-Sulfaminobenzoealdehyd nach folgender Gleichung bewirkt wird:

welches seinerseits mit überschüssigem o-Toluolsulfamid unter Bildung eines Zwischenproduktes

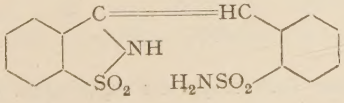


reagiert, das dann unter Aufnahme von Sauerstoff zu dem Bitterstoff der Formel

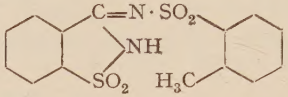


oxydiert wird. Für diese Möglichkeit spricht auch die Tatsache, daß man den Bitterstoff dann besonders reichlich erhält, wenn man die Oxydation von o-Toluolsulfamidnatrium mittels Permanganat bei Gegenwart eines großen Überschusses von freiem o-Toluolsulfamid vornimmt. Es gelingt dann, wie im experimentellen Teil weiter beschrieben ist, ungefähr 4 Teile Bitterstoff aus 100 Teilen angewandtem o-Toluolsulfamid zu erhalten.

Klages, welcher den Bitterstoff zuerst in den Endlaugen beobachtete, vermutete, daß ihm die Konstitution eines Stilbenderivates der Formel

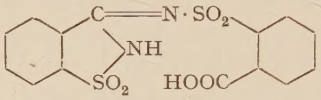


zukomme[1]), die er aber später, nach Feststellung der leichten Spaltbarkeit des Bitterstoffes in Saccharin und o-Toluolsulfamid, in folgende Konstitutionsformel



umänderte.

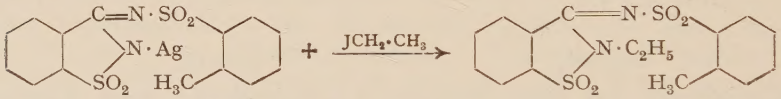
Der experimentelle Beweis für diese Konstitutionsformel ließ sich durch die Überführung in eine Carbonsäure der Formel



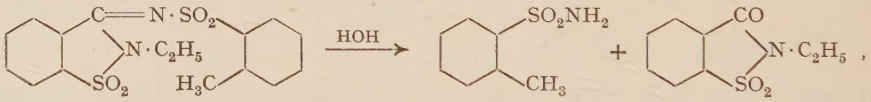
erbringen, die durch Spaltung, Veresterung und Salzbildung genügend identifiziert wurde (siehe praktischen Teil) und bei vorsichtiger Oxydation unter geeigneten Bedingungen entsteht.

Es bleibt die Frage, ob im Bitterstoff bzw. dessen Derivaten tautomere Formen vorhanden sind.

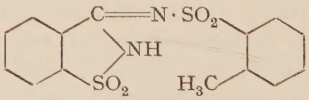
Die letztere Frage konnte nicht bis zur völligen Entscheidung gebracht werden, da sich der Bitterstoff zwar über das Silbersalz mittels Jodäthyl äthylieren ließ:



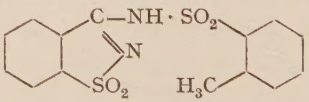
sich aber nach der Äthylierung gegen Alkali beständig verhielt, so daß die Reaktion nach der Gleichung



welche über die Konstitution Aufschluß geben könnte, nicht durchführbar war. Erst beim Erhitzen mit Salzsäure bei 140° entstand aus der äthylierten Substanz Äthylamin, wodurch zwar der Nachweis eines Imido-Wasserstoffatoms erbracht war, aber nicht der Nachweis seiner Stellung im System. Auch das Verhalten des Bitterstoffes gegen Sodalösung bietet keinen Anhaltspunkt dafür, ob der Bitterstoff nach der Formel I

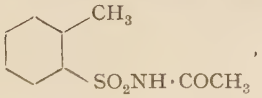


oder nach der Formel II

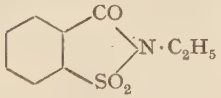


[1]) Herzog, Chemische Technologie der organischen Verbindungen. 1912. S. 7.

zusammengesetzt ist, denn auch das Acetyl-Toluolsulfamid der Formel

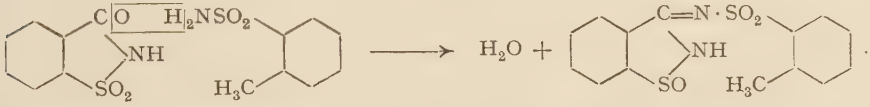


welches zum Vergleich dargestellt worden ist, ist in Soda im Gegensatz zum o-Toluolsulfamid leicht löslich. Wenn man sich für die oben angegebene Formel I entschließen will, so könnte man dieses vielleicht auf der Tatsache begründen, daß der äthylierte Bitterstoff seinen Geschmack ganz ähnlich eingebüßt hat, wie dies beim Äthylsaccharin der Formel

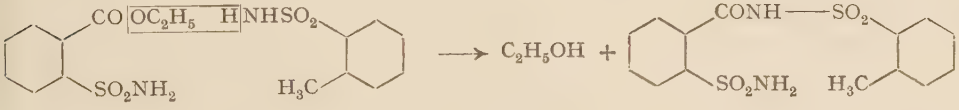


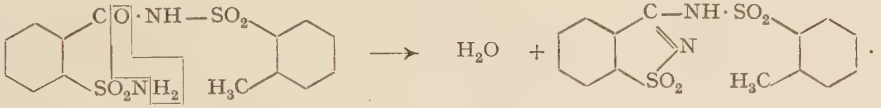
der Fall ist. Unter Berücksichtigung dieser Erwägung wird man also dem Bitterstoff die Konstitution eines Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3 erteilen können, welche Bezeichnung auf Anfrage von der Nomenklaturkommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorgeschlagen worden ist.

Wie bereits oben erwähnt, gelingt die Synthese des Bitterstoffes aus Saccharin und o-Toluolsulfamid nicht.

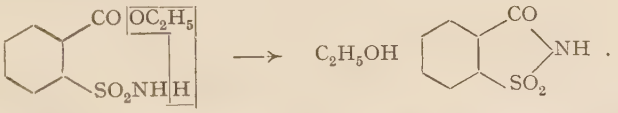


Ebensowenig führten zahlreiche Versuche, diese Kondensation mit o-Sulfaminobenzoesäure bzw. deren Estern und Saccharin durchzuführen, zum gewünschten Resultate.





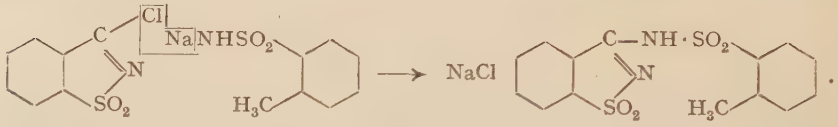
Es bildete sich vielmehr immer nur Saccharin:



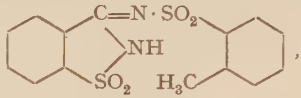
Schließlich gelang es, eine allgemeine Synthese von ähnlich gebauten Bitterstoffen zu finden, und zwar dadurch, daß man Pseudosaccharinchlorid[1]) auf die trockenen Salze von Sulfamiden zur Einwirkung brachte.

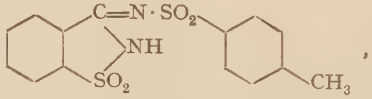
[1]) Ber. **26**, 2294; **29**, 2295.

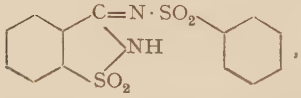
Bei vorsichtigem Verschmelzen erhält man dann Ausbeuten von etwa 50%. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Dargestellt wurden auf diese Weise

I. 

II. 

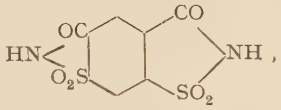
III. 

Versuche, auch solche Derivate der Fettreihe herzustellen, schlugen fehl.

Die erhaltenen Bitterstoffe sind sämtlich hochschmelzende Verbindungen von stark ausgeprägt bitterem Geschmack, besonders in Form ihrer Salze, schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie gehören ihrem physiologischen Verhalten nach einer Gruppe von ungiftigen synthetischen Bitterstoffen an, von denen bis jetzt Repräsentanten nicht bekannt geworden sind. Bezüglich ihrer Geschmackswirkung erreichen sie etwa die Bitterkeit des Chinins oder Narkotins. Für diese Substanzen wird eine Verdünnungsgrenze, die den bitteren Geschmack noch erkennen läßt, von 1 : 50000 bzw. 1 : 30000 angenommen, während die Geschmackswirkung der oben angeführten synthetischen Bitterstoffe etwa zwischen 1 : 40000 bis 1 : 60000 liegt. Somit zeigt sich die merkwürdige Tatsache, daß in der Gruppe einer stark süß schmeckenden Substanz noch ein Derivat vorhanden ist, welches die gegensätzliche Geschmacksempfindung, nämlich höchste Bitterkeit, zeigt. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, daß auch einige weniger komplizierte Derivate des Saccharins bekannt geworden sind, die einen bitteren Geschmack aufweisen. So wird z. B. angegeben, daß die Halogenderivate des Saccharins, z. B. das p-Chlor- und p-Bromsaccharin, bitter schmecken, ebenso wie das Dimethoxysaccharin (Veratrumsulfinid)[1]), welches nach Gillivray und Robinson schwach sauer und bitter schmeckt. Die Geschmacksempfindung hängt aber nicht nur von diesen Substituenten ab, sondern auch von der Stellung derselben zum Sulfinidring. So ist neuerdings von W. Davies[2]) beobachtet worden, daß das 6-Chlor-o-Benzoesulfinid, etwa halb so süß schmeckt wie das Saccharin. Andere Substanzen

[1]) Journ. Chem. Soc. London. **111**. 952—958.
[2]) Journ. Chem. Soc. London. **119**. 853—887.

wiederum, die dem Saccharin ähnlich sind, wie z. B. das sogenannte Disaccharin der Formel:



welches von M. Cérésole und E. Sonnenfeld[1]) dargestellt worden ist, sind geschmacklos oder nur ganz schwach bitter. Jedoch erreichen diese Substanzen bei weitem nicht den Bitterkeitsgrad des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3, welches man wegen seines intensiven und sehr bitteren Geschmackes als einen synthetischen Bitterstoff bezeichnen kann.

[1]) Dr. Oskar Bayer, Handb. der Sacch.-Fabrikation. S. 125.

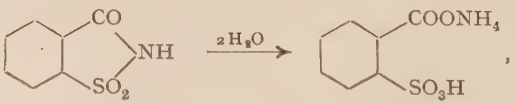
Praktischer Teil.

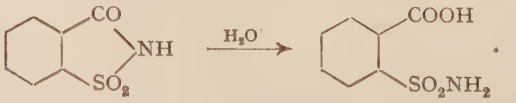
I. Isolierung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 aus den bei der Herstellung von Saccharin anfallenden Endlaugen.

Durch Zusatz von Schwefelsäure werden aus der Endlauge o-Toluolsulfamid, Saccharin und Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 gefällt. Nach scharfem Absaugen suspendiert man das Fällungsprodukt in kaltem Wasser und behandelt es bis zur alkalischen Reaktion mit Sodalösung. Während das Saccharin und das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 als Natriumsalze in Lösung gehen, bleibt das o-Toluolsulfamid zurück und wird durch Absaugen isoliert. Das Filtrat wird bis zu einem Überschuß von etwa 20% freier Säure mit Schwefelsäure behandelt und unter ständigem Rühren und Erneuern des verdampften Wassers so lange erhitzt, bis der süße Geschmack des Saccharins dem nachhaltig bitteren des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 (technisch) Platz gemacht hat. Das auf diese Weise gewonnene Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 (technisch) bildet einen schwach bräunlich gefärbten amorphen Niederschlag, der bei 235—250° schmilzt.

Verarbeitung des technischen Produktes.

In eine Lösung von 650 g Soda in 4 Liter Wasser werden 3 kg Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 technisch eingetragen und bei einer Temperatur von 40° zum Natriumsalz gelöst. Nach Absaugen des Ungelösten versetzt man das klare Filtrat mit einem Liter konz. Salzsäure, saugt den sich abscheidenden Niederschlag — der Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 neben Sulfinid enthält — scharf ab und wäscht ihn gründlich mit salzsäurehaltigem Wasser nach. Das Fällungsprodukt wird mit 8 Liter Salzsäure (1 : 5) unter ständigem Rühren gekocht, bis nach 10 Stunden das Sulfinid durch Umlagerung in das Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure in Lösung gegangen ist und das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 abfiltriert werden kann. Die Ausbeute an reinem Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 beträgt 500 g. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt bei 250—251°.

I. 

II. 

Beim Eindampfen des Filtrates fällt außer dem Ammoniumsalz (I) das o-Amid als kristallinisches Pulver aus (II). Das sehr leicht lösliche Ammoniumsalz gewinnt man durch Ausziehen mit kaltem Wasser und starkem Einengen der Lösung.

II. Darstellung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 durch gemäßigte Oxydation von o-Toluolsulfamid.

Man löst 350 g o-Toluolsulfamid in 7000 ccm Wasser und 235 g Natronlauge (40° Bé) und oxydiert unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 20—22° mit 275 g Kaliumpermanganat, die man allmählich einträgt. Bis zur vollkommenen Entfärbung läuft der Versuch etwa 36 Stunden. Nachdem man den ausgeschiedenen Braunstein durch Abnutschen entfernt hat, fällt man partiell aus dem klaren Filtrat des o-Toluolsulfamids Saccharin und Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 mit Schwefelsäure.

1. Fällung: Man versetzt mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion gegen Lackmus und nutscht nach 3stündigem Stehen das abgeschiedene o-Toluolsulfamid ab. Fällung 1 ergibt: 187 g unverändertes o-Toluolsulfamid.

2. Fällung: Zusatz von Schwefelsäure bis zur stark kongosauren Reaktion. (Eine filtrierte Probe darf auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure unter dem Mikroskop keine Bildung von Saccharinkristallen mehr zeigen.) Bei vorsichtiger Fällung tritt ein Moment ein, wo auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure überhaupt keine Fällung mehr entsteht. Fällung 2 ergibt: 113,4 g Saccharin mit 98% Sulfinid.

3. Fällung: Zusatz von Schwefelsäure im großen Überschuß. Das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 scheidet sich flockig voluminös aus und hat sich nach 12stündigem Stehen gut abgesetzt. Unter dem Mikroskop zeigt Fällung 3 kleine Nädelchen. Der abgenutschte Niederschlag ergibt:

a) rohes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 = 30,5 g feucht.

Das Filtrat mit Steinsalz bis 25° Bé bei ungefähr 25° C ausgesalzen, ergibt noch eine weitere Abscheidung von

b) 20 g feucht.

Zur Reinigung und quantitativen Trennung vom Saccharin werden die Niederschläge a) und b) in 200 ccm Wasser aufgenommen und mit 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,143) am Rückflußkühler gekocht, bis der Saccharingeschmack entfernt ist, wozu etwa 1—2 Stunden nötig sind. Nach dem Erkalten nutscht man das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 ab.

Ausbeute: 13,6 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 = 3,4%, bezogen auf das angewandte o-Toluolsulfamid.

Die Ausbeute ließ sich durch Ändern der Arbeitsweise nicht steigern.

III.

a) Chemisches Verhalten.

Das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 reagiert in wäßriger Lösung stark sauer, und kann mit Normalbarytlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert werden.

Das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wurde

1. aus Wasser, F. P. 250,5°,
2. aus Eisessig, F. P. 250°,
3. aus Alkohol, F. P. 253,5°,
4. aus Aceton, F. P. 255°,
5. aus Nitrobenzol, F. P. 253°,

umkristallisiert und aus allen Lösungsmitteln in feinen weißen Nadeln erhalten.

b) Löslichkeitsverhältnisse.

Lösungsmittel	Saccharin	Saccharin-(o-tolyl-sulfonylimid)-3
Wasser, heiß	löslich	schwer löslich
Alkohol, heiß.	leicht löslich	schwer löslich
Äther, heiß	löslich	unlöslich
Aceton, heiß	leicht löslich	schwer löslich
Eisessig, heiß.	leicht löslich	schwer löslich
Essigester, heiß	leicht löslich	schwer löslich
Leinöl, heiß	löslich	leicht löslich
Rizinusöl, heiß	löslich	leicht löslich

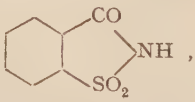
Durch Ausäthern lassen sich Saccharin und Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 quantitativ trennen. Während das Saccharin in den Ätherauszug geht, bleibt das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 zurück.

c) Die physiologische Wirkung[1]) im Tierversuch und Geschmacksintensität des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

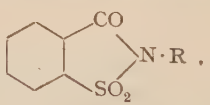
1 mgr pro Körpergramm Maus subkutan werden vertragen. Die tödliche Grenze ist nicht sehr scharf zu ermitteln, weil sich die Tiere individuell ziemlich wechselnd verhalten. Die tödliche Dosis liegt ungefähr bei 0,2 mgr pro Körpergramm.

Dagegen wird einem Kaninchen eine Dosis von 70 mgr pro Körperkilogramm Tier intravenös gegeben ohne jede Änderung im Befinden des Tieres. Desgleichen 1,6 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 pro Körperkilogramm Tier innerlich — ebenfalls ohne jede abnorme Erscheinung.

Bekanntlich büßt das Saccharin seinen süßen Geschmack ein, wenn der Imidwasserstoff durch einen Alkyl- bzw. Arylrest ersetzt wird.



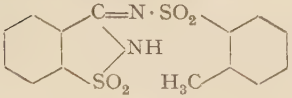
süß



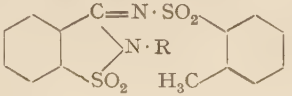
nicht süß

[1]) Wurde von Prof. Dr. Heubner in Göttingen geprüft.

Eine Analogie zeigt sich beim Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



bitter



nicht bitter

Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und dem ausgesprochen nachhaltig bitteren Geschmack kann noch nichts ausgesagt werden. Die Zahl der Stoffe, die bitter schmecken, ist sehr groß, die Intensität des Geschmackes bei den einzelnen sehr wechselnd. Wir fügen hier eine Zusammenstellung Ramms[1]) bei über Geschmacksintensität einiger bitter schmeckender Stoffe, nach der unsere Bitterstoffe zwischen Chinin muriat. und Narkotin einzureihen wären.

	Verdünnungsgrenze, die eben noch den bitteren Geschmack erkennen läßt
Bruzin	1 : 220000
Strychnin	1 : 130000
Narkotin	1 : 50000
Chinin muriat.	1 : 30000
Atropin sulf.	1 : 10000
Bryonidin	1 : 100000
Absinthin	1 : 70000
Quasiin	1 : 60000
Columbin	1 : 60000
Cetrarin	1 : 50000
Exostemmin	1 : 40000
Condurangin	1 : 20000
Bryonin	1 : 10000
Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3	1 : 50000
Bariumsalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3	1 : 40000
Natriumsalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3	1 : 60000
Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3	1 : 45000
Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3	1 : 55000

Inwieweit die zur Erzielung völlig richtiger Werte nötigen Bedingungen wie gleiche Mengen des erregenden Stoffes, gleiche Größe des gereizten Schleimhautbezirkes, gleiche Dauer der Einwirkung, gleiche Temperaturen und Erregbarkeitszustände der Versuchspersonen bei obiger Zusammenstellung eingehalten sind, entzieht sich unserer Beurteilung. Jedenfalls gibt die Tabelle genügende Anhaltspunkte über die Geschmacksintensität. An unseren Versuchen nahmen 6 Personen teil.

[1]) E. Ramm, Historische Studien an dem Pharmazeut. Inst. der Universität Dorpat. 1890. II. 1—40.

d) Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Elementaranalyse des Silbersalzes.

Berechnet:		Gefunden:	
37,91%	C	37,87%	C
2,5 ,,	H	2,6 ,,	H
6,32 ,,	N	6,35 ,,	N
14,48 ,,	S	14,5 ,,	S
24,34 ,,	Ag	23,1 ,,	Ag

2. Elementaranalyse des aus Aceton umkristallisierten Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 vom F. P. 255°.

a) 3,245 mg Subst. gaben 5,955 mg CO_2 und 1,044 mg H_2O.
b) 3,040 mg Subst. lieferten bei $t = 22^0$ und $b = 740$ mm 0,225 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = 336,31$	Gefunden:
49,97% C	50,06% C
3,59 ,, H	3,6 ,, H
8,33 ,, N	8,11 ,, N

Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung nach Beckmann.

Lösungsmittel: Nitrobenzol.

1. Versuch: angewandt 0,2361 g Substanz,
25,37 g Lösungsmittel,
0,141° Siedetemperaturdifferenz.
Daraus errechnetes Molekulargewicht: 333,2.

2. Versuch: angewandt 0,4542 g Substanz,
25,37 g Lösungsmittel,
0,266° Siedetemperaturdifferenz.
Daraus errechnetes Molekulargewicht: 339,9.

e) Spaltung mit Alkali.

Wie schon aus der Darstellung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 hervorgeht, ist dasselbe recht beständig gegen starke Säuren und wird auch bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und konz. Salzsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Alkali wird es dagegen schnell gespalten, und zwar erweisen sich die Spaltungsprodukte als Saccharin und o-Toluolsulfamid. Bei der Spaltung von 10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 mit konz. Natronlauge werden ungefähr 4 g o-Toluolsulfamid 2 g Saccharin und 2 g o-Sulfobenzoesäure erhalten; die o-Sulfobenzoesäure entsteht als sekundäres Produkt durch Aufspaltung des Saccharins.

f) Halogenaddition.

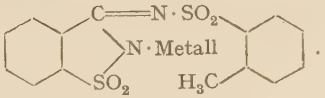
Der direkten Bromierung setzt das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Wir versuchten die Bromierung zunächst durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 in Eisessig bzw. Nitrobenzol. Da die Versuche trotz mehrfacher Änderung der Arbeits-

weise negativ verliefen, gingen wir endlich zur Bromierung mit elementarem Brom unter Zusatz eines Katalysators über, und erhielten unter diesen Bedingungen Saccharin- und o-Toluolsulfamid; das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-Molekül wurde mithin aufgespalten.

Versuch: 10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden in einem Erlenmeyerkolben in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise die äquivalente Menge Brom zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst einer freiwilligen Verdunstung überlassen; da aber selbst nach tagelangem Stehen keine Bromierung erfolgte, erhitzten wir die oben angegebenen Mengen von Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 und Brom in Eisessig mehrere Stunden am Rückflußkühler in Gegenwart von groben Eisenspänen. Beim Erkalten fielen Kristalle aus, die als Saccharin und o-Toluolsulfamid identifiziert wurden.

IV. Salze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



Natriumsalz.

10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden in Wasser suspendiert und durch eine Sodalösung unter CO_2-Entwicklung zum Natriumsalz aufgelöst. Das Salz kristallisiert aus der eingeengten Lösung nur sehr langsam und bildet rhombische Blättchen. Gibt man zu der Lösung des Natriumsalzes Natronlauge, so fällt das Natriumsalz als amorpher Niederschlag aus und setzt sich an den Gefäßwänden als glasähnliche Masse ab.

Analyse des bei 110° entwässerten und getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)Na = 358{,}31$ — Gefunden:
6,4% Na — 6,37% Na

Der Wassergehalt entspricht $^1/_2$ Mol. aqua.

Kaliumsalz.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes läßt man eine filtrierte, konz. Pottaschelösung auf das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 einwirken, das wie oben unter CO_2-Entwicklung in Lösung geht. Das Kaliumsalz, das sich aus der Lösung leichter und schneller abscheidet als das Natriumsalz, kristallisiert in rhombischen Säulen.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)K = 374{,}41$ — Gefunden:
10,44% K — 9,98% K

Der Wassergehalt entspricht 2 Mol. aqua.

Ammoniumsalz.

Analog der oben erwähnten Arbeitsweise setzt man das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 zur Gewinnung des Ammoniumsalzes mit Ammoniumcarbonat um. Beim Erkalten kristallisiert das Salz in rhombischen Blättchen.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)NH_4 = 353{,}35$ Gefunden:
11,895% Ges.-Stickst. 11,63% Ges.-Stickst.
5,116 „ Ammon-Stickst. 5,24 „ Ammon-Stickst.
Der Wassergehalt entspricht 1 Mol. aqua.

Die Salze dürfen nicht im Vakuum getrocknet werden, da sie sonst ihr Kristallwasser verlieren. Sie sind ebenso wie die Erdalkalisalze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 in Alkohol löslich und scheiden sich nach längerem Stehen kristallin ab.

Calciumsalz.

Das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wird in Wasser suspendiert und heiß mit einer frisch bereiteten Calciumhydroxydlösung neutralisiert. Aus der konz. Lösung scheiden sich nach längerem Stehen rhombische Kristallnadeln ab, die oft zu schönen Drusen verwachsen.

Analyse des bei 110° entwässerten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Ca = 710{,}69$ Gefunden:
5,64% Ca 5,42% Ca
Der Wassergehalt entspricht 6 Mol. aqua.

Bariumsalz.

Das Bariumsalz gewinnt man durch Neutralisieren des in heißem Wasser suspendierten Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 mit frisch hergestelltem Barytwasser. Es fällt beim Erkalten in kleinen weißen Nadeln aus, die aus Wasser und Alkohol umkristallisiert werden können.

Analyse des bei 110° entwässerten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Ba = 807{,}99$ Gefunden:
17,0% Ba 16,85% Ba
Der Wassergehalt entspricht 8 Mol. aqua.

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz erhält man über das Natriumsalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3, das man in wenig Wasser löst und mit der entsprechenden Menge Magnesiumchlorid umsetzt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus der eingeengten Lösung in rhombischen Kristallen erhalten.

Analyse des bei 110° entwässerten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Mg = 694{,}94$ Gefunden:
3,5% Mg 3,2% Mg
Der Wassergehalt entspricht 2 Mol. aqua.

Kupfersalz.

Wie oben löst man das Natriumsalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 in wenig Wasser und fällt das Kupfersalz mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat. Es ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert in rhombischen Säulen und Blättchen.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Cu = 734{,}19$ Gefunden:
8,66% Cu 8,61% Cu

Der Wassergehalt entspricht $^1/_2$ Mol. aqua.

Silbersalz.

Zur Herstellung des Silbersalzes wird das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 in halogenfreiem Alkali gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Es bildet gleich dem Chlorsilber einen weißen, lichtempfindlichen Niederschlag, der sich jedoch in heißem Wasser löst und beim Erkalten in feinen Kristallnadeln wieder ausfällt.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)Ag = 443{,}13$ Gefunden:
24,34% Ag 23,14% Ag

Löslichkeit der Salze.

Die Salze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 vereinigen sich mit den Salzen des Saccharins zu einheitlichen, gut ausgebildeten Mischkristallen, die, wie oben, neben dem Geschmack des Saccharins den des Saccharin-(-tolylsulfonylimid)-3 besitzen. Fraktionierte Kristallisation ist nur über die Kupfersalze in alkoholischer Lösung möglich. Das Kupfersalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 geht nach längerem Kochen der Salzgemische am Rückflußkühler in Lösung, während das Kupfersalz des Saccharins zurückbleibt.

Salze des Saccharins.

	Na-Salz	K-Salz	NH_4-Salz	Ca-Salz
Kristallwasser	$2H_2O$	$3H_2O$	—	$11H_2O$
Wasser	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Alkohol	leicht löslich	löslich	löslich	schwer löslich

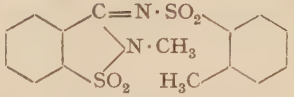
	Ba-Salz	Mg-Salz	Cu-Salz	Ag-Salz
Kristallwasser	$4H_2O$	$5H_2O$	$4H_2O$	—
Wasser	leicht löslich	leicht löslich	unlöslich	schwer löslich
Alkohol	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich	unlöslich

Salze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

	Na-Salz	K-Salz	NH_4-Salz	Ca-Salz
Kristallwasser	$^1/_2H_2O$	$2H_2O$	$1H_2O$	$6H_2O$
Wasser	löslich	löslich	löslich	löslich
Alkohol	löslich	löslich	löslich	löslich

	Ba-Salz	Mg-Salz	Cu-Salz	Ag-Salz
Kristallwasser	$8H_2O$	$2H_2O$	$^1/_2H_2O$	—
Wasser	löslich	leicht löslich	schwer löslich	schwer löslich
Alkohol	löslich	löslich	löslich	unlöslich

V. Methyl-, Äthyl- und Benzyl-Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



Die Methylierung wurde anfangs mit Dimethylsulfat in schwach alkalischer Lösung versucht und verlief ebenso wie ein Methylierungsversuch in alkoholischer Lösung negativ.

10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wurden in Alkohol gelöst und unter gutem Schütteln allmählich 15 g Dimethylsulfat und 2%ige Natronlauge hinzugegeben. Der abgenutschte Niederschlag erwies sich als unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

Ein andermal wurden entsprechende Mengen von Saccharinnatrium-(o-tolylsulfonylimid)-3 und Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhielten wir ebenfalls unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

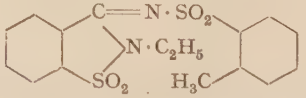
Ein weiterer Versuch mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol, entsprechend der Darstellung des Saccharinmethylesters nach Brackett[1]), verlief ohne den gewünschten Erfolg, wir erhielten unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 neben ganz geringen Mengen eines Produktes, das einen Schmelzpunkt von 280° zeigte, und das wir wegen der geringen Ausbeuten nicht näher untersuchten.

Schließlich gelang es, den Methylester auf folgende Weise herzustellen: Das Silbersalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wird mit Jodmethyl im Rundkolben am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Nach etwa 1 Stunde hat sich das Silberjodid restlos ausgeschieden. Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Abkühlen mit absolutem Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade gekocht. Aus dem eingeengten Filtrat fällt der Methylester in feinen weißen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 128° zeigen. Er ist leicht löslich in absolutem Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Im Gegensatz zum Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 ist der Methylester wie alle übrigen Derivate geschmacklos.

3,641 mg Substanz gaben 6,76 mg CO_2 und 1,31 mg H_2O.
3,549 mg Substanz lieferten bei $t = 19°$ und $b = 738$ mm 0,247 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2 = 350,33$	Gefunden:
51,41% C	50,65 % C
4,02 „ H	0,264 „ H
7,99 „ N	7,63 „ N

Äthylsaccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



Dasselbe entsteht in geringen Ausbeuten, wenn man das getrocknete wasserfreie Natriumsalz mit Jodäthyl einige Stunden im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt.

[1]) Amer. Chem. Journ. 9, 407. 1887.

Der Rohrinhalt wird in Wasser aufgenommen, um den in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Äther von dem gebildeten Jodnatrium zu trennen. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, läßt es sich reinigen. Es scheidet sich zunächst als Öl ab, die wäßrige Flüssigkeit trübend. Beim Erkalten kristallisiert es in rechteckigen durchsichtigen Blättchen. Es ist in Äther und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 155°.

In quantitativen Ausbeuten erhält man das Äthylsaccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 entsprechend der Darstellung des Methylproduktes beim Einwirken molekularer Mengen von Jodäthyl auf das Silbersalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3. Die Aufarbeitung erfolgt wie umseitig angegeben.

3,850 mg Substanz gaben 7,420 mg CO_2 und 1,56 mg H_2O.
3,775 mg Substanz lieferten bei $t = 15^0$ und $b = 737$ mm 0,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2 = 364,35$	Gefunden:
52,72% C	52,58 % C
4,43 „ H	4,53 „ H
7,69 „ N	7,481 „ N

Spaltung der Äther durch Salzsäure.

Die Äther werden mit konz. Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt mit Kalilauge übersättigt und überdestilliert. Das frei gewordene Methyl- bzw. Äthylamin in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Lösung eingedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt.

a) 3,3 mg Substanz lieferten bei $t = 20^0$ und $b = 740$ mm 0,179 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $(NH_2CH_3)_2PtCl_6 = 470,06$	Gefunden:
5,96% N	6,00% N
41,53 „ Pt	41,48 „ Pt

b) 3,570 mg Substanz lieferten bei $t = 20^0$ und $b = 740$ mm 0,184 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $(NH_2C_2H_5)_2PtCl_6 = 500,13$	Gefunden:
5,603% N	5,720% N
39,19 „ Pt	39,16 „ Pt

Die Entstehung der Amine bei der Spaltung konnte auch durch die Hofmannsche Isonitrilreaktion nachgewiesen werden.

VI. Acetylierung und Benzoylierung.

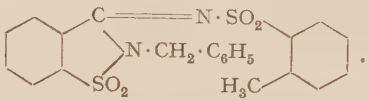
a) Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 am Rückflußkühler war es nicht möglich, trotz Einhaltung der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen das Acetylsaccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 zu erhalten. Wir erhielten stets nach Abdestillieren des Acetylchlorids unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

b) Wir erhitzten nun längere Zeit Essigsäureanhydrid mit dem Natriumsalz des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 am Rückflußkühler, wuschen das Reaktionsprodukt so lange mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer reagierte und kristallisierten aus Alkohol um. Das Endprodukt erwies

sich bei allen Versuchen als unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

c) Auch bei der Einwirkung der entsprechenden Mengen von Thioessigsäure auf das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 fand keine Umsetzung statt.

Benzylsaccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-natrium werden bei 150° getrocknet und mit einem starken Überschuß von Benzylchlorid ungefähr 20 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids bläst man dasselbe mit Wasserdampf ab und kocht den Rückstand mit Wasser auf. Das Einwirkungsprodukt, welches anfangs aus einer hellgelben Masse besteht, wird nach und nach hart und bildet zuletzt einen festen Kuchen. Derselbe wird in kochendem Alkohol gelöst, mehrmals mit Tierkohle gekocht und kristallisiert dann aus dem farblosen Filtrate in glänzenden, monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 165°.

3,362 mg Substanz gaben 7,300 mg CO_2 und 0,129 mg H_2O,
2,850 mg Substanz lieferten bei $t = 21^0$ und $b = 740$ mm 0,167 cm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{21}H_{18}O_4N_2S_2 = 426,39$	Gefunden:
59,13 % C	59,23 % C
4,26 „ H	4,294 „ H
6,571 „ N	6,459 „ N

Benzoylierungsversuche.

Die Benzoylierung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3 wurde zunächst nach Schotten-Baumann in wäßrig-alkoholischer Lösung durchgeführt und verlief ebenso wie ein Benzoylierungsversuch molekularer Mengen von Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-natrium und Benzoylchlorid am Rückflußkühler negativ.

Wir verwandten nun Benzoesäureanhydrid als Benzoylierungsmittel[1]), um nach vergeblichen Versuchen molekulare Mengen von Benzoylchlorid und Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-natrium mehrere Stunden im Einschlußrohr auf 220° zu erhitzen. Der Rohrinhalt wurde mit Äther, später mit heißem Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alkohol behandelt. Da auch diese Arbeitsweise nicht den gewünschten Erfolg zeitigte, sahen wir von weiteren Versuchen ab.

VII. Über die Einwirkung von Aldehyden auf das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.

5 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden mit 50 ccm einer 10%igen wäßrigen Formaldehydlösung 20 Stunden in Gegenwart von etwas Pottasche am Rückflußkühler gekocht. Das unveränderte Saccharin-(o-tolyl-

[1]) Ber. **39**, 4378. 1906.

sulfonylimid)-3 wird abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und nach einiger Zeit scheiden sich geringe Mengen eines hellgelben Öles ab, das auch nach langem Stehen nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in Gegenwart von Alkali. Wegen der zu geringen Menge des neuen Körpers konnte dieser keiner weiteren Untersuchung unterzogen werden. Alle Versuche, die Ausbeuten durch Änderung des Lösungsmittels, der Einwirkungsdauer und der Konzentration der Aldehydlösung zu verbessern, verliefen erfolglos. Bei der Einwirkung von Acet- und Benzaldehyd ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten, die bis jetzt trotz Einhaltung der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen nicht überwunden werden konnten. Es gelang uns also nicht, neben unverändertem Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 definierbare Verbindungen zu erhalten.

VIII. Verhalten des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 gegen Anilin und p-Phenetidin.

Entsprechende Mengen von Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 und Anilin bzw. p-Phenetidin werden auf dem Ölbad 4—5 Stunden in einem Rundkolben, der mit Steigrohr versehen ist, auf 180°—200° erhitzt. Die feste Masse geht allmählich in ein öliges Produkt über, das nach dem Erkalten erstarrt. Der Inhalt des Kolbens wird in Wasser gelöst; aus der erkalteten Lösung scheiden sich feine Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 157° ab, die durch Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung als o-Toluolsulfamid ermittelt werden.

0,1522 g Substanz gaben 0,2794 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.
0,187 g Substanz lieferten bei $t = 20^0$ und $b = 762{,}5$ mm 13,2 ccm Stickstoff.
0,1823 g Substanz lieferten bei $t = 16^0$ und $b = 759{,}5$ mm 12,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_7H_9O_2NS = 171{,}177$		Gefunden:
49,09 % C		50,07 % C
5,3 „ H		5,5 „ H
8,183 „ N	8,21 % N u.	8,24 % N

Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung nach Beckmann. (Lösungsmittel Wasser.)

Versuch A: angewandt 0,2054 g Substanz,
19,65 g Lösungsmittel,
0,031 % Siedetemperaturdifferenz.
Errechnetes Molekulargewicht = 171,97.

Versuch B: angewandt 0,4523 g Substanz,
19,65 g Lösungsmittel,
0,068° Siedetemperaturdifferenz.
Errechnetes Molekulargewicht = 172,64.

Um keinen Zweifel an der Identität des o-Toluolsulfamids aufkommen zu lassen, erhitzten wir 2 g des erhaltenen Produktes mehrere Stunden mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Nach

der Reaktion wurde das überschüssige Anhydrid durch Kochen verjagt, mit Wasser verdünnt und das ausgefallene Acetylprodukt aus Wasser umkristallisiert. Es bildet feine, weiße Kristallnadeln, die bei 138° schmelzen.

3,314 mg Substanz gaben 6,17 mg CO_2 und 1,54 mg H_2O.
2,98 mg Substanz lieferten bei $t = 16^0$ und $b = 732$ mm 0,198 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_9H_{11}O_3NS = 213,205$	Gefunden:
50,68% C	50,79% C
5,2 „ H	5,2 „ H
6,57 „ N	6,67 „ N

Außerdem konnten wir das o-Toluolsulfamid durch Oxydation in alkalischer Lösung zum Saccharin kennzeichnen.

Der ursprüngliche Rückstand, der in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich ist, und sich in heißem Alkohol nur sehr schwer löst, wurde in absolutem Alkohol gelöst und mehrmals umkristallisiert. Wir erhielten kleine Tafeln, die bei 300° C noch nicht geschmolzen waren. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. Für das Endprodukt bei Einwirkung von Anilin:

3,32 mg Substanz gaben 7,35 mg CO_2 und 1,13 mg H_2O.
2,88 mg Substanz lieferten bei $t = 17^0$ und $b = 734$ mm 0,281 ccm Stickstoff.

entspricht: 60,4 % C
3,81 „ H
10,88 „ N

II. Für das Endprodukt bei der Einwirkung von p-Phenetidin:

3,886 mg Substanz gaben 5,974 mg CO_2 und 1,66 mg H_2O.
2,940 mg Substanz lieferten bei $t = 17^0$ und $b = 734$ mm 0,246 ccm Stickstoff.

entspricht: 59,74 % C
4,78 „ H
9,347 „ N

I. Berechnet für: $C_{13}H_{10}O_2N_2S = 258,23$
60,44% C
3,88 „ H
10,85 „ N

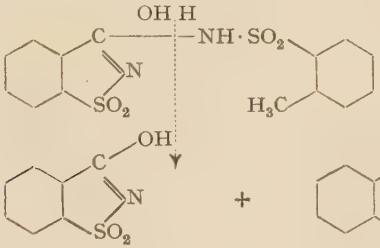
II. Berechnet für: $C_{15}H_{14}O_3N_2S = 302,27$
59,57% C
4,69 „ H
9,3 „ N

Die gefundenen Werte und das chemische Verhalten der Körper weisen darauf hin, daß weiterhin Pseudosaccharinanilid bzw. Pseudosaccharinphenetidid entstanden sind. Es ist mithin bei der Einwirkung von Anilin bzw. Phenetidin Spaltung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3

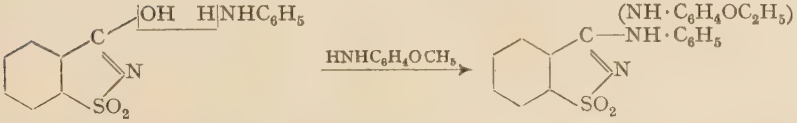
in o-Toluolsulfamid und Pseudosaccharin eingetreten. Das Pseudosaccharin hat sich dann sekundär mit dem Anilin bzw. p-Phenetidin zum Pseudosaccharinanilid bzw. p-Phenetidid umgesetzt.

Reaktionsschema.

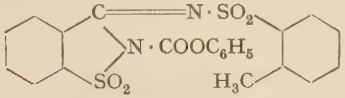
I.



II.



IX. Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-ameisensäurephenylester.



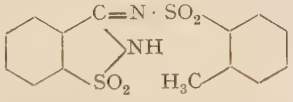
Molekulare Mengen von Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-natrium und Chlorameisensäurephenylester werden im Rundkolben am Rückflußkühler 3—4 Stunden gekocht. Das ölige Rohprodukt wird mit Wasser gründlich gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Der Ester bildet feine weiße Nadeln, die zum Teil zu Kristallkonglomeraten verwachsen sind. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Produktes liegt bei 225°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

3,495 mg Substanz gaben 7,072 mg CO_2 und 1,10 mg H_2O.
4,014 mg Substanz lieferten bei $t = 14^0$ und $b = 730^0$ 0,225 mg Stickstoff.

Berechnet für: $C_{21}H_{16}O_6N_2S_2 = 456,3$	Gefunden:
55,23 % C	55,19 % C
3,54 „ H	3,5 „ H
6,142 „ N	6,3 „ N

X. Synthesen.

1. Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3.



a) Zahlreiche Versuche, das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 aus einem Gemisch von 1 Mol. Saccharin und 1 Mol. o-Toluolsulfamid herzustellen,

führten nicht zum Ziel. Wir beobachteten, daß das Amid und Saccharin weder in fester Form durch Zusammenschmelzen mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentachlorid, Zinkchlorid, noch in Lösung durch Erhitzen mit konz. Säuren miteinander reagierten.

b) Molekulare Mengen von o-Sulfaminobenzoesäureäthylester und o-Toluolsulfamid werden in einer Quarzschale vorsichtig geschmolzen. Nach Aufarbeitung der Schmelze erhielten wir stets unverändertes Amid, o-Sulfaminobenzoesäureäthylester und Saccharin.

c) Endlich gelang die Synthese des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 durch Einwirken von Pseudosaccharinchlorid auf o-Toluolsulfamidnatrium.

Das Pseudosaccharinchlorid wurde hergestellt nach den Angaben von Jeserum[1]) und Fritsche.[2]) Wir änderten die vorhandenen Arbeitsmethoden insofern, daß wir die Phosphorchloride im Vakuum abdestillierten und das Reaktionsprodukt, wie beschrieben, aus Benzol umkristallisierten.

Das Toluolsulfamidnatrium wurde bereitet durch Zugeben von Natronlauge zum o-Toluolsulfamid, bis Lösung eintrat, Eindampfen der Lösung und Trocknen im Vakuum.

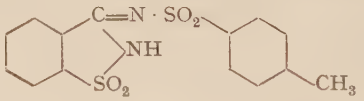
4 g Pseudosaccharinchlorid und 4 g o-Toluolsulfamidnatrium werden vorsichtig verschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, im Mörser zerkleinert und mit Soda behandelt. Der filtrierte Sodaauszug mit Schwefelsäure gefällt und das ausgefallene Produkt mit etwa 20% Schwefelsäure zur Zerstörung des als Nebenprodukt entstandenen Saccharins unter ständigem Rühren mehrere Stunden erhitzt.

Wir erhielten 3 g reines Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 vom Schmelzpunkt 250°, das entspricht einer Ausbeute von 50%.

3,544 angew. Substanz lieferten bei $t = 22{,}5^0$ und $b = 740$ mm 0,266 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = 336{,}31$ — Gefunden:
8,332% N — 8,211% N

2. Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3.



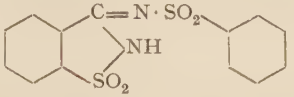
Entsprechend der unter 1c angegebenen Arbeitsweise ließen wir diesmal das Pseudosaccharinchlorid auf das p-Toluolsulfamidnatrium einwirken. Nach Aufarbeitung der Schmelze erhielten wir einen Bitterstoff, der, mehrmalig umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 265° zeigte. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3. Das Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 kristallisiert in rhombischen Blättchen, die oft zu Konglomeraten verwachsen.

3,664 mg Substanz lieferten bei $t = 21^0$ und $b = 740$ mm 0,283 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = 336{,}31$ — Gefunden:
8,332% N — 8,483% N

[1]) Ber. **26**, 2294.
[2]) Ber. **29**, 2295.

3. Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3.



Durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von Pseudosaccharinchlorid und Benzolsulfamidnatrium erhielten wir einen Körper, der ebenfalls intensiv bitteren Geschmack zeigte.

Die Aufarbeitung der Schmelze geschah, wie unter 1c) angeführt. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3 und Saccharin-(p-tolylsulfonylimids)-3. Der Körper wurde aus Eisessig umkristallisiert und in monoklinen Blättchen, die meistens zu Drusen verwachsen, erhalten. Das reine Produkt schmilzt bei 213°.

3,249 mg Substanz lieferten bei $t = 17^0$ und $b = 730$ mm 0,255 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{13}H_{10}O_4N_2S_2 = 322,29$	Gefunden:
8,694 % N	8,699 % N

4. Derivate der Fettreihe.

Wir benutzten zur Synthese Pseudosaccharinchlorid und Äthyl-sulfamidnatrium, das aus dem äthylsulfosaurem Natrium hergestellt wurde.[1]) Gleiche Gewichtsteile wurden unter gelindem Erwärmen vorsichtig verrieben, bis plötzliches heftiges Schmelzen einsetzte. Wir erhitzten noch eine Zeitlang, um dann die Schmelze in Wasser aufzunehmen. Zur Entfernung des Saccharins wurde, wie unter 1c) erwähnt, verfahren. Es gelang nach dieser Versuchsanordnung nicht, den gewünschten Bitterstoff zu erhalten.

XI. Spaltung, Salze und Benzylprodukt des Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 und des Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3.

A. Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3.

Spaltung:

Die Spaltung des Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 mit konz. Alkali verläuft wie beim Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 und liefert neben p-Toluolsulfamid und Saccharin o-Sulfobenzoesäure, die als sekundäres Produkt, entstanden durch Aufspaltung des Saccharins, aufzufassen ist.

Na-Salz.

Zur Darstellung des Natriumsalzes läßt man konz. Sodalösung auf das Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 einwirken, das unter CO_2-Entwicklung in Lösung geht. Das Natriumsalz kristallisiert aus der stark eingeengten Lösung erst nach längerem Stehen und bildet rhombischen Blättchen, die meistens zu Kristallkonglomeraten verwachsen sind.

Analyse des bei 110° getrockneten und entwässerten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)Na = 358,31$	Gefunden:
6,42 % Na	6,5 % Na

[1]) Gerhardt und Chancel, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1852. S. 434.

Ba-Salz.

2 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit frisch bereitetem Barytwasser neutralisiert. Aus der eingeengten Lösung kristallisiert das Bariumsalz in feinen weißen Nadeln, die gern rosettenförmig verwachsen.

Analyse des bei 110° entwässerten und getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Ba = 807{,}99$ Gefunden:
17,0% Ba 17,04% Ba u. 17,18% Ba

Benzylsaccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3.

3 g Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3 werden bei 150° getrocknet und mit einem starken Überschuß von Benzylchlorid 20 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das überschüssige Benzylchlorid wird mit Wasser abgeblasen, der Rückstand in Alkohol gelöst und einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten alkoholischen Lösung kristallisiert das Benzylprodukt in derben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

3,926 mg Substanz gaben 8,49 mg CO_2 und 1,48 mg H_2O.
3,056 mg Substanz lieferten bei $t = 15°$ und $b = 728$ mm 0,183 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{21}H_{17}O_4N_2S_2 = 426{,}39$	Gefunden:
59,13 % C	58,98 % C
4,254 „ H	4,218 „ H
6,57 „ N	6,68 „ N

B. Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3.

Spaltung.

Die Spaltung mit Alkali verläuft in bekannter Weise und liefert neben Benzolsulfamid Saccharin.

Ba-Salz.

Das Bariumsalz erhält man durch Neutralisieren des Saccharin-(phenylsulfonylimids)-3 mit frischer Barytlösung. Es kristallisiert nur sehr schwer und bildet feine Kristallnadeln.

Analyse des bei 110° entwässerten und getrockneten Salzes:

Berechnet für: $(C_{13}H_9O_4N_2S_2)_2Ba = 779{,}95$ Gefunden:
17,61% Ba 17,4% Ba

Benzylprodukt.

Das Benzylderivat erhält man durch 20stündiges Kochen des Natriumsalzes mit überschüssigem Benzylchlorid. Nach Abblasen des Benzylchlorids mit Wasserdampf löst man das zurückbleibende Öl in Alkohol, kocht mit Tierkohle und bringt zur Kristallisation. Es bildet feine Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 112°, ist in Wasser unlöslich dagegen leicht löslich in Alkohol.

3,183 mg Substanz lieferten bei $t = 11°$ und $b = 730$ mm 0,10 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2 = 412{,}29$	Gefunden:
6,796% N	6,8% N

XII. Oxydation des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 zur Carbonsäure.

Da das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 durch Alkali gespalten wird, wurde die Oxydation zunächst in saurer Lösung versucht.

Gegen Chromsäure und Schwefelsäure von 20—50% ist das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 auffallend beständig und erst mit etwa 70%iger Schwefelsäure tritt Reaktion ein.

Versuch 1.

30 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wurden mit 166 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,71), 34 g Bichromat und 50 g Wasser mehrere Stunden unter ständigem Rühren mit einer Turbine auf 50° erhitzt. Unter starkem Schäumen trat Oxydation ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 unverändert wieder gewonnen. Die Chromatlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt und ergab nach dem Abdestillieren desselben o-Sulfaminobenzoesäure.

Mehrere andere Versuche mit etwas geänderten Versuchsbedingungen gaben ein ähnliches unbrauchbares Ergebnis.

Versuch 2.

14 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 wurden, in Sodalösung gelöst, mit 12 g Kaliumpermanganat in 40 g Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und bei einer Temperatur von 30—40° 10 Stunden unter ständigem Rühren oxydiert. Beim Ausfällen mit Säure fiel eine glashelle, halb geschmolzene Masse aus, die nach einiger Zeit zerfiel und sich in einen amorphen, weißen Niederschlag verwandelte. Der Körper schmeckte bitter und zugleich zusammenziehend. Er wird halbflüssig bei 195° und schmilzt endlich bei 210°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 7,84% Stickstoff, Theorie 7,62% Stickstoff (berechnet auf Carbonsäure). Beim Titrieren unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator verbrauchten 1 g 46 ccm n/10-Barytlösung, theoretisch müßten 1 g 54 ccm n/10-Barytlösung verbrauchen.

1 g des ursprünglichen Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3 verbrauchten 29,7 ccm n/10-Lauge; theoretisch für 1 g sind 29,73 ccm.

Endlich wurde das Silbersalz analysiert.

Berechnet:	Gefunden:
37,1% Ag	37,5% Ag

Die Bestimmungen lassen vermuten, daß das Reaktionsprodukt noch unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 enthält, das auch nachgewiesen werden konnte. Bei mehreren nachfolgenden Oxydationen wurden ähnliche Stoffe erhalten und trotz sorgfältig ausgeführter Oxydationen sind im Oxydationsprodukt geringe Mengen von unverändertem Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 vorhanden. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der Oxydation konz. wie auch stark alkalischer Lösungen zum größeren Teil Aufspaltung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimids)-3 in Sac-

charin und Amid auch bei einer Temperatur von 40—50° eintritt. Man arbeitet deshalb am besten in stark verdünnter, wenig freies Alkali enthaltender Lösung.

Versuch 3.

80 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden in Soda gelöst und allmählich 96 g Kaliumpermanganat unter Rühren eingetragen. Oxydationstemperatur 40—50°. Nach etwa 15—20 Stunden wird der Manganschlamm abgesaugt und aus dem klaren Filtrat die Carbonsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Zur Entfernung des unveränderten Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 löst man die Carbonsäure in Soda und fällt diesmal fraktioniert. Während auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Hauptsache unverändertes Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 ausfällt, schlägt konz. Salzsäure die Carbonsäure nieder. Das Fällungsprodukt der verdünnten Säure wird in Soda gelöst und wie oben angegeben, fraktioniert gefällt.

Die Reindarstellung geschieht durch nochmalige Fällung und Umkristallisation aus Wasser bzw. aus Alkohol. Die Carbonsäure bildet feine weiße Nadeln, die gern zu Drusen verwachsen, schmilzt ohne festen Schmelzpunkt bei 190—230° und schmeckt gerbsäureähnlich schwach bitter.

Titration.

0,25 g Carbonsäure verbrauchten 2,75 ccm n/2-Natronlauge, berechnet: 2,73 ccm.

Analyse:

3,622 mg Substanz gaben 6,085 mg CO_2 und 0,894 mg H_2O.
3,736 mg Substanz lieferten bei $t = 16°$ und $b = 728$ mm 0,257 ccm Stickstoff.
2,969 mg Substanz lieferten bei $t = 18°$ und $b = 728$ mm 0,207 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2 = 366,24$	Gefunden:
45,87 % C	45,82 % C
2,752 „ H	2,762 „ H
7,65 „ N	7,64 u. 7,67 % N

Elementaranalyse des Ag-Salzes.

4,172 mg Substanz gaben 4,43 mg CO_2 und 0,522 mg H_2O.
3,160 mg Substanz lieferten bei $t = 17°$ und $b = 728$ mm 0,140 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $(C_{14}H_8O_6N_2S_2)Ag_2 = 580,034$	Gefunden:
28,98 % C	28,97 % C
1,39 „ H	1,4 „ H
4,83 „ N	4,8 „ N
37,2 „ Ag	37,2 „ Ag

Salze und Benzylderivat der Carbonsäure.

1. Dinatriumsalz.

5 g Carbonsäure werden in Wasser suspendiert und durch Schütteln mit einer Sodalösung exakt neutralisiert. Die filtrierte Lösung wird zur Kristallisation stark eingeengt. Das Dinatriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst nach längerem Stehen aus.

Analyse des bei 110° getrockneten und entwässerten Salzes:

Berechnet für: $(C_{14}H_7O_6N_2S_2)Na_2 = 410,24$	Gefunden:
11,20 % Na	11,0 % Na.

2. Dikaliumsalz.

Die Carbonsäure wird, wie oben angegeben, mit einer konz. Pottaschelösung neutralisiert. Das Dikaliumsalz kristallisiert in rosettenförmig verwachsenen Nadeln, ist gleich dem Natriumsalz in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse des bei 110° getrockneten und entwässerten Salzes:

Berechnet für:	$(C_{14}H_8O_6N_2S_2)K_2 = 442{,}44$	Gefunden:
	17,65% K	15,52% K

3. Bariumsalz.

Zur Darstellung des Bariumsalzes löst man die Carbonsäure in heißem Wasser und neutralisiert mit einer frisch bereiteten Barytlösung. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Salz in weißen feinen Kristallnadeln ab, die gern warzenförmig verwachsen.

Analyse des bei 110° getrockneten und entwässerten Salzes:

Berechnet für:	$(C_{14}H_8O_6N_2S_2)Ba = 501{,}61$	Gefunden:
	27,38% Ba	27,4% Ba

4. Disilbersalz.

Das Silbersalz erhält man durch Fällung über das neutrale Natriumsalz. Die Carbonsäure wird in halogenfreiem Alkali gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, und mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz ist in heißem Wasser löslich und bildet feine weiße, lichtempfindliche Nädelchen; man trocknet deshalb im Exsikkator aus braunem Glas.

Analyse des bei 110° getrockneten und entwässerten Salzes:

Berechnet für:	$(C_{14}H_8O_6N_2S_2)Ag_2 = 580{,}0$	Gefunden:
	37,2% Ag	37,0% Ag.

5. Benzylderivat.

Zur Darstellung des Benzylproduktes verfährt man in bekannter Weise:

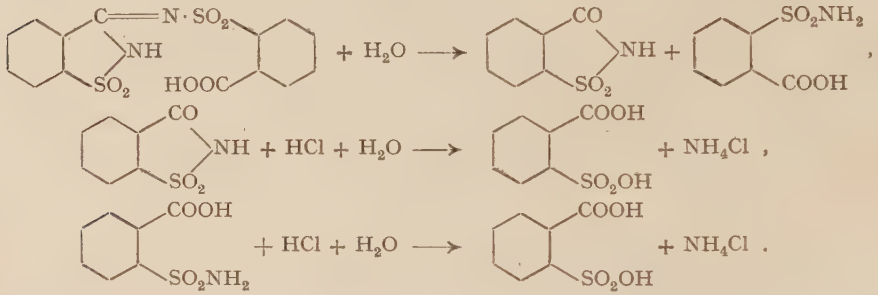
5 g des bei 150° gut getrockneten Natriumsalzes werden 20 Stunden am Rückflußkühler mit einem starken Überschuß an Benzylchlorid erhitzt, das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand — ein braunes Öl — in heißem Alkohol gelöst und mehrmals mit Tierkohle aufgekocht. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 115° und bildet feine weiße, prismenförmige Kristalle, die sich in Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol schon in der Kälte lösen. In heißem Wasser sind sie unlöslich, gut löslich in Alkohol.

3,385 mg Substanz gaben 7,63 mg CO_2 und 1,25 mg H_2O.
2,588 mg Substanz lieferten bei $t = 18°$ und $b = 730$ mm 0,122 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	$C_{27}H_{22}O_6N_2S_2 = 546{,}34$	Gefunden:
	61,50 % C	61,49% C
	4,06 „ H	4,13 „ H
	5,129 „ N	5,2 „ N

Spaltung der Carbonsäure.

5 g Carbonsäure werden 2 Stunden mit konz. Natronlauge erhitzt und die filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Beim Ansäuern entsteht keine Fällung. Aus dem sauren Filtrat fallen nach kurzer Zeit feine trimetrische Kristalle aus, die bei 68° schmelzen und als o-Sulfobenzoesäure identifiziert werden. Der Schmelzpunkt des kristallwasserfreien Produktes liegt bei 250°. Nach Ausschütteln des Produktes mit Äther konnten im Ätherauszug geringe Mengen von Saccharin nachgewiesen werden. Als primäre Spaltungsprodukte sind mithin o-Sulfaminobenzoesäure und Saccharin entstanden, die sich sekundär bei Behandeln mit Salzsäure zu o-Sulfobenzoesäure umgesetzt haben.



Die vorliegende Arbeit wurde im wissenschaftlichen Laboratorium der Saccharin-Fabrik, Aktiengesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Direktor Prof. Dr. A. Klages, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seinen mir in reichstem Maße erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

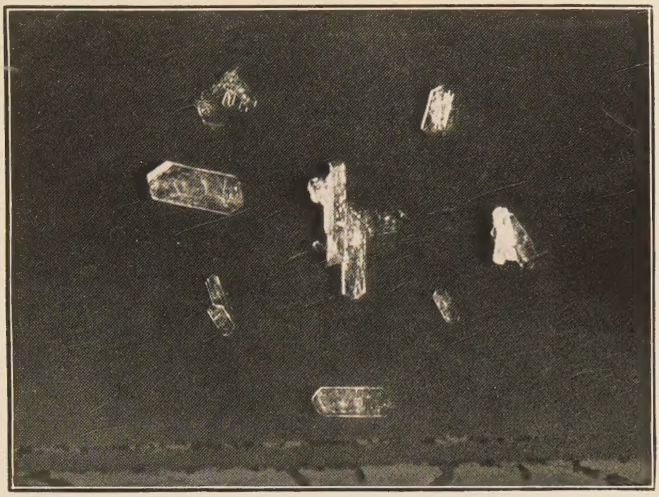


Fig. 1.

Fig. 2.

Lebenslauf.

Ich, Joachim Wolfgang Weniger, ev.-luth. Bekenntnisses, Sachse, wurde am 10. September 1895 als Sohn des Justizrates Dr. jur. Ernst Weniger zu Leipzig geboren.

Ich besuchte die III. höhere Bürgerschule, die Thomasschule und das Schiller-Realgymnasium meiner Vaterstadt, das ich am 8. August 1914 mit dem Notreifezeugnis verließ, um als Kriegsfreiwilliger in das Heer einzutreten. Ich nahm am Feldzug teil und wurde am 31. Mai 1919 als Leutnant der Reserve aus dem Heere entlassen.

S.-S. 1919 bezog ich die Universität zu Leipzig, W.-S. 1919/20 bis W.-S. 1921/22 die Universität Freiburg i. Br., S.-S. 1922 bis W.-S. 1923/24 die Technische Hochschule zu Darmstadt, ab S.-S. 1924 die Universität zu Halle.

Am 24. Februar 1921 bestand ich mein anorganisches, am 15. März 1924 mein organisches Verbandsexamen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: in Leipzig: Hantzsch, Leblanc, Stieve, Wiener; in Freiburg: Deecke, Freudenberg, Fromm, Himstedt, Meigen, Meyer, Riesenfeld, Schwarz, Wieland; in Darmstadt: Berl, Berndt, Finger, Koehler, Rau, Schenck, Schering, Zeisig, Wöhler; in Halle: Karsten, Schmidt, Vorlaender, Weitz.